

Our Ref.:  
KON-1803

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -X  
In re Application of: :  
W. Satake :  
  
Serial No.: : 600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
  
Filed: Concurrently herewith :  
  
For: CONCENTRATED COLOR DEVELOPER :  
COMPOSITION USED FOR SILVER HALIDE :  
PHOTOGRAPHIC SENSITIZED MATERIAL AND :  
PROCESSING METHOD USE THEREOF :  
- - - - -X

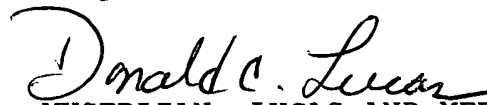
June 26, 2003

Commissioner of Patents  
P.O. BOX 1450  
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,  
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as  
provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

  
MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI  
Attorneys for Applicants  
600 Third Avenue  
New York, NY 10016  
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent  
Application No. JP2002-232569 filed August 9, 2002.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 8月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-232569

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-232569 ]

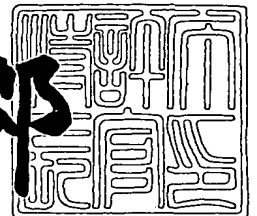
出 願 人  
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3034701

【書類名】 特許願

【整理番号】 DSG02587

【提出日】 平成14年 8月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 7/407  
G03C 7/413

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

【氏名】 佐竹 亘

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073210

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 信昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102426

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法

【特許請求の範囲】

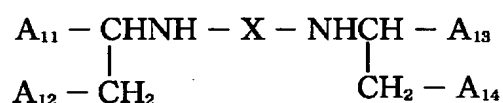
【請求項 1】 パラフェニレンジアミン系発色現像剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料用発色現像濃縮組成物において、シングルパート構成であり、水溶性有機溶媒を含有し、Na イオン/K イオンのモル比が 3 以上であり、硫酸イオン/炭酸イオンのモル比が 0.25 以上であることを特徴とするシングルパート発色現像濃縮組成物。

【請求項 2】 全カチオンが Na イオンであることを特徴とする請求項 1 に記載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

【請求項 3】 下記一般式〔A-I〕～〔A-IV〕で表される化合物の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

【化 1】

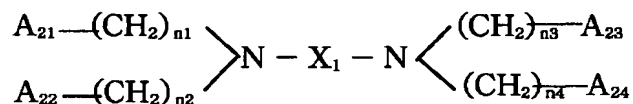
一般式〔A-I〕



〔式中、 $A_{11}$ 、 $A_{12}$ 、 $A_{13}$ 及び $A_{14}$ は各々 $-CH_2OH$ 、 $-PO_3(M_6)_2$ 又は $-COOM_7$ を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $M_6$ 及び $M_7$ はそれぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $X$ は炭素数 2～6 のアルキレン基又は $-(B_1O)_n-B_2-$ を表す。 $n$ は 1～6 の整数を表し、 $B_1$ 及び $B_2$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。〕

## 【化2】

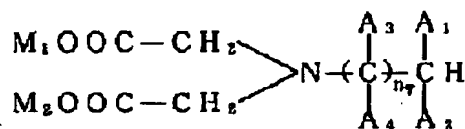
一般式 [A-II]



〔式中、 $A_{21}$ 、 $A_{22}$ 、 $A_{23}$ 及び $A_{24}$ は各々 $-CH_2OH$ 、 $-COOM^1$ 又は $-PO_3(M^2)_2$ を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $M^1$ 、 $M^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $X_1$ は炭素数2～6の直鎖又は分岐のアルキレン基、環を形成する飽和又は不飽和の有機基、又は $-(B_{11}O)_{n5}-B_{12}-$ を表す。 $n_5$ は1～6の整数を表し、 $B_{11}$ 及び $B_{12}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1～5のアルキレン基を表す。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 及び $n_4$ は1以上の整数を表し、それぞれ同一でも異なってもよく、少なくとも一つは2以上である。〕

## 【化3】

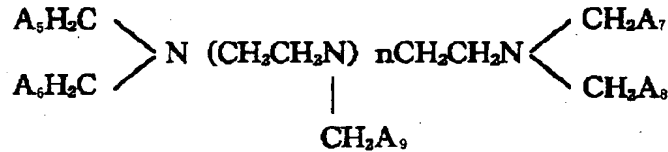
一般式 [A-III]



〔式中、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシル基、 $-COOM_3$ 、 $-PO_3(M_4)_2$ 、 $-CH_2COOM_5$ 、 $-CH_2OH$ 又は低級アルキル基を表す。ただし、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ の少なくとも一つは $-COOM_3$ 、 $-PO_3(M_4)_2$ 又は $-CH_2COOM_5$ である。 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$ 及び $M_5$ は、それぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $n_7$ は0～2の整数を表す。〕

【化 4】

一般式〔A-IV〕



〔式中、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub> および A<sub>9</sub> は同一でも異なってもよく、-COOM<sub>3</sub> または -PO<sub>3</sub>M<sub>4</sub>M<sub>5</sub> を表す。M<sub>3</sub>、M<sub>4</sub> および M<sub>5</sub> は同一でも異なってもよく、水素原子、アルカリ金属原子を表し、n は 1 または 2 を表す。〕

【請求項 4】 実質的に蛍光増白剤を含有しないこと特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載のカラー発色現像濃縮組成物を少なくとも 4 倍に希釈した発色現像処理液を用いて、像様露光したハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像し、その後脱銀工程を行うことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 6】 全カチオンが Na イオンであることを特徴とする請求項 5 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 7】 前記一般式〔A-I〕～〔A-IV〕で表される化合物の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項 8】 実質的に蛍光増白剤を含有しないこと特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はハロゲン化銀写真感光材料（以下、感光材料、感材ということもある。）用発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法に関し、詳しくは高温での保存による液の酸化還元電位の変化を改善し、補充液として使用時における感光材料の連続処理現像還元性能、つまりガンマバランスの変化を抑制することがで

きる感光材料用発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

発色現像組成物は、目的の画像を提供するカラー写真フィルム及びペーパーのような感材を処理するのに用いられる。そのような組成物は、一般的に、還元剤として発色現像主薬、例えば、4-アミノ-3-メチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アニリンを含有し、カラー生成カプラーと反応して所望の色素を生成する。米国特許第4, 892, 804号、同4, 876, 174号、同5, 354, 646号及び同5, 660, 974号明細書には、各種の発色現像組成物が記載されている。

【 0 0 0 3 】

反応時に消費するか、もしくは処理される材料によって持ち出される処理液成分を補充するために、処理槽の発色現像液に「発色現像補充液」を添加することが一般的である。こうして、現像レベルと発色現像主薬の安定性が維持できるように設計されている。

【 0 0 0 4 】

発色現像液は、通常、使用直前に混合される3つ以上の「パート (part)」(もしくは、濃縮組成物)に分離した形でユーザーに供給される。成分の化学活性度及び溶解度を維持するために、複数のパートに分離して供給されることが多い。通常アルカリ性条件下で長時間それらを分離せず一緒に保存すると、劣化したり、相互に反応が生じてしまう。このため、あるパートは発色現像主薬を含有し、もう一つのパートはアルカリ性を保つための素材を含有し、さらに、別のパートは酸化防止剤等を含有するといった構成になる。これら全てのパートと水を混合すると、通常、均質な発色現像液を得ることができる。

【 0 0 0 5 】

写真業界では、発色現像液の調製、特に、補充液を調製するのに使用するパートの数を減らす要望がある。ready to useタイプの溶液、濃縮組成物もしくは粉剤混合物等が当該技術分野で市販されている。例えば、欧州特許出願公開公報第0793141号には、固体形態か液体形態のいずれかで供給でき

る 2 パート発色現像組成物が記載されている。

【0006】

ready to useタイプの溶液は使い勝手は良いものの、全ての成分を目的濃度に行しているため多量の水を含み、製造、輸送及び貯蔵のコストが高くなっている。

【0007】

そのために、写真業界では、製造者及びユーザーが、大量の水について、輸送もしくは貯蔵に費用をかける必要が無いように濃縮形態で写真処理組成物（発色現像組成物を含む）を提供し、より小さな容器で使用する事が望まれている。さらに、写真業界では、種々の成分を混合する必要が無く（それによって、混合ミスを減らす）、その容器から出して直ぐ使用できる（例えば、「自動補充」処理機として知られている）組成物が要望されている。

【0008】

液剤濃縮物と固体混合物（例えば、粉末及び錠剤）とを比較した場合、使用するには液剤濃縮組成物が便利であるが、固体混合物と比較して包装コストが高い。一方、粉末は高濃縮にできるが、写真薬剤組成物毎に安定な粉末を供給するのは難しく、さらに、粉末には、粉じん、別個の包装の必要性、及び煩雑な計量もしくは混合操作に関する問題があり、加えて均一な溶液状態に溶解するのに多大な労力と時間を必要とする。

【0009】

当該技術分野で知られているもう一つの濃縮形態は、例えば、欧州特許出願公開公報0204372号及び同0800111号に記載されているような、薬剤ペーストもしくはスラリーである。これらの配合物はさらに別の欠点、即ち、均質性に欠ける、あるいは固体成分の溶解速度が遅い等の欠点を有する。

【0010】

近年、上記の問題を克服した発色現像組成物のシングルパート（単品調合物）が市販されているが、沈殿物（例えば、スラリー）もしくは複数の溶媒相が存在するために、使用前に良く攪拌するか混合する必要がある。

【0011】



従って、均質で、濃縮され且つ安定なシングルパート（単品調合物）の発色現像濃縮組成物のニーズが大きい。そのような濃縮組成物は、大量の水によって希釈された溶液を搬送し保存するコストを削減できるばかりでなく、複数パートを混合するか複数相組成物を攪拌する必要性を無くし、ユーザーに魅力的な製品を提供する。

## 【 0 0 1 2 】

特にカラーペーパー用の発色現像主薬として使用されているCD-3（4-アミノ-3-メチル-N-（2-メタンスルホンアミドエチル）アニリン）は溶解性が低いため1液キット化は困難であった。これを解決するために特公平3-150131に記載のCD-3フリーアミンを使用する例やWO02/25371に記載のNa塩とK塩のモル比を規定する方法が提案されている。これらの方法で低温析出を改良して沈殿の発生しないシングルパート（1液キット）が供給できるようになった。

## 【 0 0 1 3 】

しかし、1液キットには上記の低温析出以外に長期保存による現像処理レベルの変動があることが確認された。これは、保存時に液の酸化還元レベルが変動することに起因しており、全ての成分が1液で存在する1液キットで初めて直面した問題である。

## 【 0 0 1 4 】

酸化還元電位の変動はCD-3の劣化（酸化分解）によるものではなく、所望のCD-3濃度が存在しても発生する。

## 【 0 0 1 5 】

上述した従来技術では、この問題を解決することはできなかった。長期保存することでの現像処理レベル変動が生ずると、現像処理する自動現像機の設定レベルを調整することが必須になるため、頻繁に行う調整作業が煩雑さを増大させている。

## 【 0 0 1 6 】

特に、昨今の処理液の低補充化や迅速処理、またデジタル露光処理適性の向上などから処理液の安定性に求められる品質は厳しくなる一方、ミニラボ店の乱立

による 1 店舗当たりの処理量は減少し、ケミカルが製造されてから使用されるまでの保存期間は長くなる傾向にある。

【0 0 1 7】

このためこの問題を解決するための技術の提供が急がれていた。

【0 0 1 8】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、高温での保存による酸化還元電位の変化を抑制し、保存前後での現像によるガンマーバランスの変化を効果的に抑制することが出来る発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法を提供することにある。

【0 0 1 9】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明は下記構成を有する。

1. パラフェニレンジアミン系発色現像剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料用発色現像濃縮組成物において、シングルパート構成であり、水溶性有機溶媒を含有し、Na イオン/K イオンのモル比が 3 以上であり、硫酸イオン/炭酸イオンのモル比が 0. 2 5 以上であることを特徴とするシングルパート発色現像濃縮組成物。

【0 0 2 0】

2. 全カチオンが Na イオンであることを特徴とする前記 1 に記載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

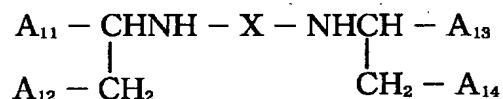
【0 0 2 1】

3. 下記一般式〔A - I〕～〔A - I V〕で表される化合物の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする前記 1 又は 2 に記載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

【0 0 2 2】

## 【化5】

一般式 (A-I)



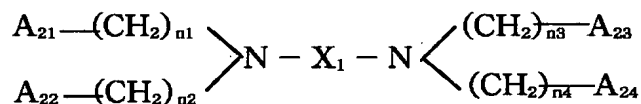
## 【0023】

〔式中、 $A_{11}$ 、 $A_{12}$ 、 $A_{13}$ 及び $A_{14}$ は各々 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_6)_2$ 又は $-\text{COOM}_7$ を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $\text{M}_6$ 及び $\text{M}_7$ はそれぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $X$ は炭素数2～6のアルキレン基又は $-(\text{B}_1\text{O})_n-\text{B}_2-$ を表す。 $n$ は1～6の整数を表し、 $\text{B}_1$ 及び $\text{B}_2$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1～5のアルキレン基を表す。〕

## 【0024】

## 【化6】

一般式 (A-II)



## 【0025】

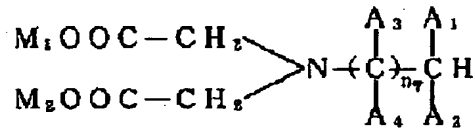
〔式中、 $A_{21}$ 、 $A_{22}$ 、 $A_{23}$ 及び $A_{24}$ は各々 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOM}^1$ 又は $-\text{PO}_3(\text{M}^2)_2$ を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $X_1$ は炭素数2～6の直鎖又は分岐のアルキレン基、環を形成する飽和又は不飽和の有機基、又は $-(\text{B}_{11}\text{O})_{n5}-\text{B}_{12}-$ を表す。 $n_5$ は1～6の整数を表し、 $\text{B}_{11}$ 及び $\text{B}_{12}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1～5のアルキレン基を表す。 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 及び $n_4$ は1以上の整数を表し、それぞれ同一でも異なってもよく、少なくとも

も一つは2以上である。]

【0026】

【化7】

一般式 [A-III]



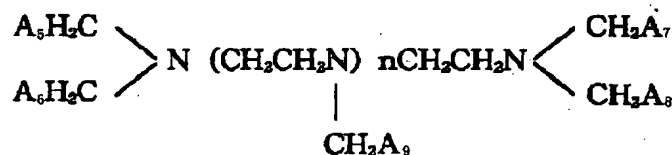
【0027】

[式中、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシル基、 $-\text{COOM}_3$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_4)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOM}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 又は低級アルキル基を表す。ただし、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ の少なくとも一つは $-\text{COOM}_3$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_4)_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOM}_5$ である。 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$ 及び $M_5$ は、それぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表す。 $n_7$ は0～2の整数を表す。]

【0028】

【化8】

一般式 [A-IV]



【0029】

[式中、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ および $A_9$ は同一でも異なってもよく、 $-\text{COM}_3$ または $-\text{PO}_3\text{M}_4\text{M}_5$ を表す。 $M_3$ 、 $M_4$ および $M_5$ は同一でも異なってもよく、水素原子、アルカリ金属原子を表し、 $n$ は1または2を表す。]

【0030】

4. 実質的に蛍光増白剤を含有しないこと特徴とする前記1～3のいずれかに記

載のシングルパート発色現像濃縮組成物。

【 0 0 3 1 】

5. 前記 1 ～ 4 のいずれかに記載のカラー発色現像濃縮組成物を少なくとも 4 倍に希釈した発色現像処理液を用いて、像様露光したハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像し、その後脱銀工程を行うことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【 0 0 3 2 】

6. 全カチオンが Na イオンであることを特徴とする前記 5 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【 0 0 3 3 】

7. 前記一般式 [A - I] ～ [A - I V] で表される化合物の少なくとも 1 つを含有することを特徴とする前記 5 又は 6 に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【 0 0 3 4 】

8. 実質的に蛍光増白剤を含有しないこと特徴とする前記 5 ～ 7 のいずれかに記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【 0 0 3 5 】

従来の技術では、発色現像液の濃縮化において 1 パート構成にすると、保存により酸化還元電位が大きく変化してしまい、結果として現像性、特にガンマーバランスへの影響がでるため実用上大きな問題となっていたが、本発明の構成にすることで上記問題を解決できることを突き止め、本発明を完成させた。

【 0 0 3 6 】

【発明の実施形態】

以下本発明について詳述する。

本発明の発色現像組成物に用いられるパラフェニレンジアミン系発色現像剤の好ましい具体例を以下に挙げるが、本発明で用いることができる発色現像主薬はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

〔例示化合物〕

1. N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
2. 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン
3. 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン
4. 4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン
5. 2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン
6. 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン

【0038】

7. N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド
8. N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン
9. 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン
10. 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-エトキシエチルアニリン
11. 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-エトキシエチルアニリン

これら p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に本発明に好ましく用いられる化合物は、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)-アニリン(例示化合物6)及び、2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン(例示化合物5)である。

【0039】

また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩であってもよい。

p-フェニレンジアミン系発色現像主薬の添加量は濃縮組成物であることを考慮して、本発明では0.08モル/L以上が好ましく、0.1モル/L以上がさらに好ましい。

【0040】

本発明に係る発色現像濃縮組成物に適する水溶性溶媒は、例えば、カルボン酸アミドおよびウレア誘導体、例えばジメチルホルムアミド、メチルアセトアミド

、ジメチルアセトアミド、N, N' -ジメチルウレア、テトラメチルウレア、メ  
 タンスルホンアミド、ジメチルエチレンウレア、N -アセチルグリシン、N -バ  
 レルアミド、イソバレルアミド、N -ブチルアミド、N, N -ジメチルブチルア  
 ミド、N - (2 -ヒドロキシフェニル) アセトアミド、N - (2 -メトキシフェ  
 ニル) アセトアミド、2 -ピロリジノン、 $\epsilon$  -カプロラクタム、アセトアニリド  
 、ベンズアミド、トルエンスルホンアミド、フタルイミド；脂肪族および環式ア  
 ルコール類、例えばイソプロパノール、tert. -ブチルアルコール、シクロ  
 ヘキサノール、シクロヘキサンメタノール、1, 4 -シクロヘキサンジメタノ  
 ール；脂肪族および環式ポリアルコール類、例えばグリコール類、ポリグリコール  
 類、ポリワックス類、トリメチル - 1, 6 -ヘキサンジオール、グリセロール、  
 1, 1, 1 -トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ソルビトール；脂  
 肪族および環式ケトン類、例えばアセトン、エチルメチルケトン、ジエチルケト  
 ン、tert. -ブチルメチルケトン、ジイソブチルケトン、アセチルアセトン  
 、アセトニルアセトン、シクロペンタノン、アセトフェノール；脂肪族および環  
 式カルボン酸エステル類、例えばトリメトキシメタン、酢酸メチル、酢酸アリル  
 、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、二酢酸エチレングリコール、1  
 -酢酸グリセロール、二酢酸グリセロール、酢酸メチルシクロヘキシル、サリチ  
 ル酸メチル、サリチル酸フェニル；脂肪族および環式ホスホン酸エステル類、例  
 えばメチルホスホン酸ジメチルエステル、アリルホスホン酸ジエチルエステル；  
 脂肪族および環式オキシアルコール類、例えば4 -ヒドロキシ - 4 -メチル - 2  
 -ペンタノン、サリチルアルデヒド；脂肪族および環式アルデヒド類、例えばア  
 セトアルデヒド、プロパナール、トリメチルアセトアルデヒド、クロトンアルデ  
 ヒド、グルタルアルデヒド、1, 2, 5, 6 -テトラヒドロベンズアルデヒド、  
 ベンズアルデヒド、ベンゼンプロパン、テレフタルアルデヒド；脂肪族および環  
 式オキシム類、例えばブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム；脂肪族お  
 よび環式アミン類（第一級、第二級または第三級）、例えばエチルアミン、ジエ  
 チルアミン、トリエチルアミン、ジプロピルアミン、ピロリジン、モルホリン、  
 2 -アミノ - ピリミジン；脂肪族および環式ポリアミン類（第一級、第二級また  
 は第三級）、例えばエチレンジアミン、1 -アミノ - 2 -ジエチルアミノエタン

、メチルビス（２－メチルアミノエチル）－アミン、ペルメチルジエチレントリアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、１，４－ベンゼンジアミン；脂肪族および環式ヒドロキシアミン類、例えばエタノールアミン、２－メチルエチルアミン、２－メチルアミノエタノール、２－（ジメチルアミノ）エタノール、２－（２－ジメチルアミノエトキシ）－エタノール、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２－（２－アミノエチルアミノ）エタノール、トリイソプロパノールアミン、２－アミノ－２－ヒドロキシメチル－１，３－プロパンジオール、１－ピペリジンエタノール、２－アミノフェノール、バルビツール酸、２－（４－アミノフェノキシ）－エタノール、５－アミノ－１－ナフトールである。

## 【 0 0 4 1 】

本発明のカラー写真感光材料用の発色現像濃縮組成物の構成に関して、使用するカチオンはＮ a イオン／Ｋ イオンのモル比が３以上である必要がある。Ｋ イオンがＮ a イオンに比べて多すぎると溶液中での発色現像主薬の安定性が劣化するため結果として酸化還元電位の変動を生じやすい。

## 【 0 0 4 2 】

本発明では上記範囲にＮ a イオン／Ｋ イオン比率にすることで安定性が向上することが確認された。より好ましい範囲はＫ イオンを全く使用しない系（全カチオンがＮ a イオンであること、即ち、Ｎ a イオンが１００％である系）である。Ｎ a イオン／Ｋ イオンの構成比は上記の範囲であることが必要であるが、その他のカチオンが存在しても構わない。

## 【 0 0 4 3 】

本発明のカラー写真感光材料用の発色現像濃縮組成物の構成に関して、使用する炭酸イオン／硫酸イオンのモル比は０．２５より大きい必要がある。一般的に発色現像濃縮組成物の安定性に関する知見としては、カチオンの変化に関する物が知られているが、本発明者はアニオン比率に関して実験を重ね、上記保存安定性を向上できるバランスがあることを見いだした。

## 【 0 0 4 4 】

さらに好ましい範囲としては、使用する炭酸イオン／硫酸イオンのモル比が０



． 3 0 以上である。

【 0 0 4 5 】

本発明の発色現像濃縮組成物に用いられる一般式〔A－I〕～〔A－IV〕で示される化合物について説明する。

先ず、一般式〔A－I〕で示される化合物について説明する。

【 0 0 4 6 】

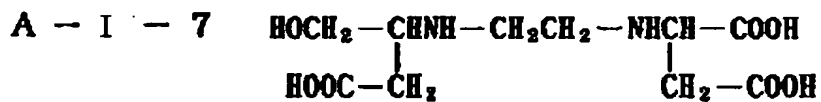
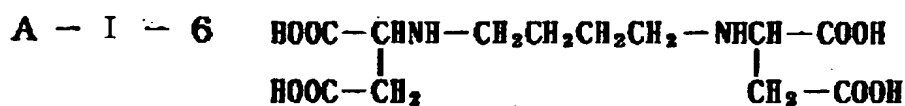
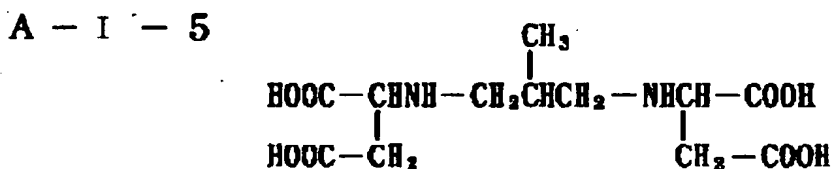
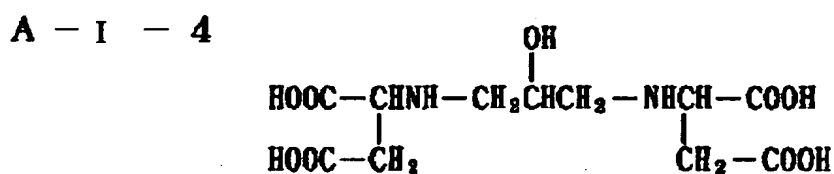
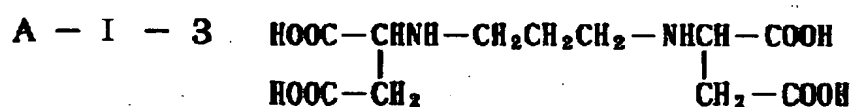
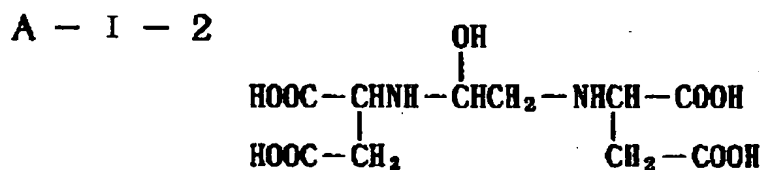
式中、 $A_{11} \sim A_{14}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_6)_2$ 又は $-\text{COOM}_7$ を表す。 $\text{M}_6$ 及び $\text{M}_7$ はそれぞれ水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子（例えばナトリウム、カリウム）又は有機アンモニウム基（例えば、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基等）を表す。 $\text{X}$ は炭素数 2～6 の置換されてもよいアルキレン基又は $-(\text{B}_1\text{O})_n-\text{B}_2-$ を表す。又、 $\text{B}_1$ 及び $\text{B}_2$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数 1～5 の置換されてもよいアルキレン基を表す。 $\text{X}$ で表されるアルキレン基としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられる。又、 $\text{B}_1$ 及び $\text{B}_2$ で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン等が挙げられる。 $\text{X}$ 、 $\text{B}_1$ 又は $\text{B}_2$ が表すアルキレン基の置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数 1～3 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）等が挙げられる。 $n$ は 1～6 の整数を表し、好ましくは 1～4 である。

【 0 0 4 7 】

以下に前記一般式〔A－I〕で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

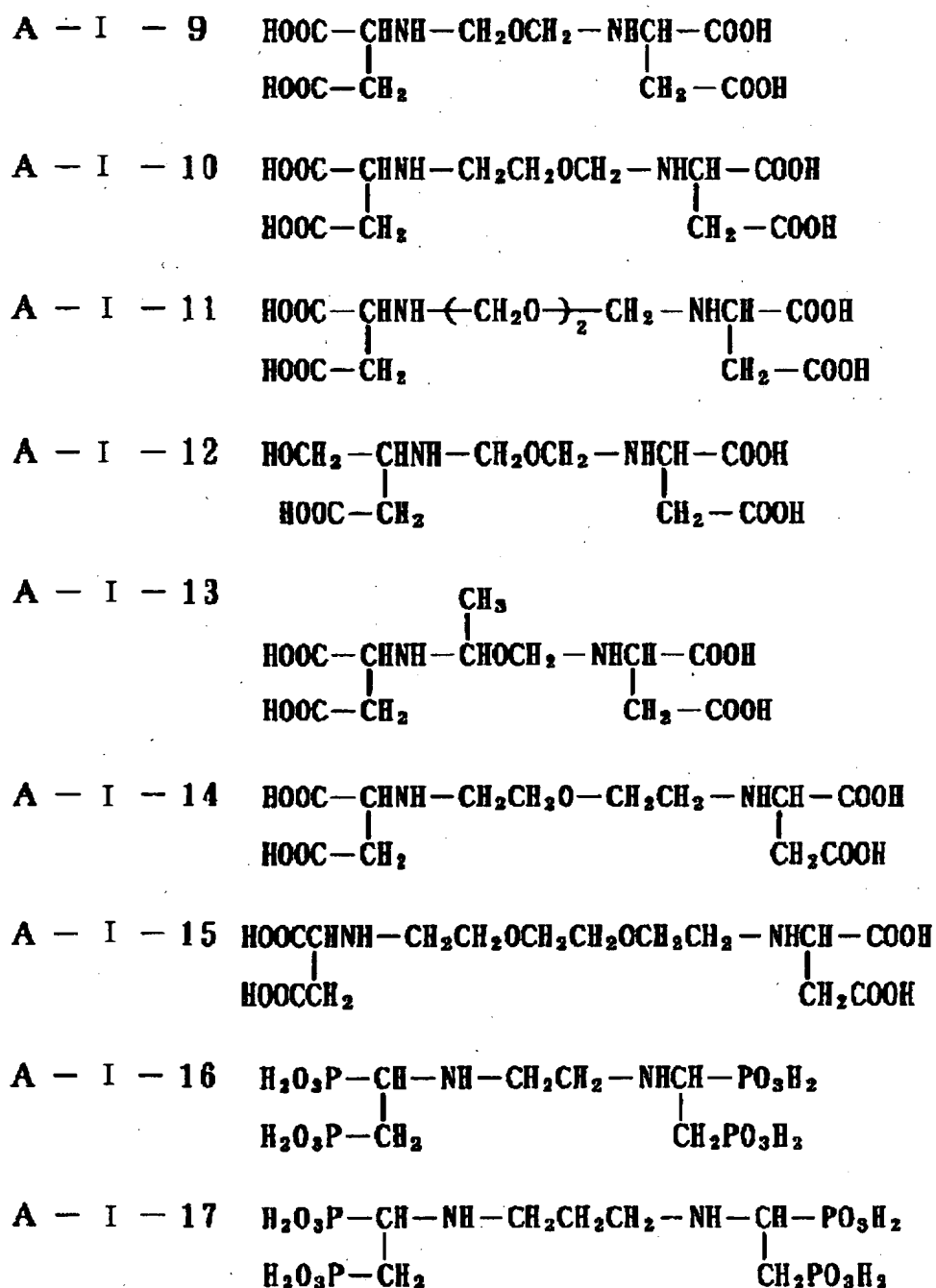
【 0 0 4 8 】

【化 9】



【0 0 4 9】

【化10】



【0050】

前記一般式〔A-I〕で示される化合物は一般に知られる方法で合成することができる。

【 0 0 5 1 】

これらの中でも、特に好ましい化合物は〔A-I-1〕、〔A-I-3〕、〔A-I-14〕である。

【 0 0 5 2 】

以下、一般式〔A-I I〕で示される化合物について説明する。

【 0 0 5 3 】

式中、 $A_{21} \sim A_{24}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}^2)_2$ 又は $-\text{COOM}^1$ を表す。 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ は水素原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子（例えばナトリウム、カリウム等）又は有機アンモニウム基（例えば、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基等）を表す。

【 0 0 5 4 】

$X_1$ は、炭素数2～6の直鎖又は分岐のアルキレン基、環を形成する飽和又は不飽和の有機基、又は $-(\text{B}_{11})_{n_5}\text{B}_{12}-$ を表す。 $\text{B}_{11}$ 及び $\text{B}_{12}$ は同一であっても異なってもよく、それぞれ炭素数1～5のアルキレン基（置換体も含む）を表す。 $n_1 \sim n_4$ は1以上の整数を表し、それぞれ同一でも異なっても良く、少なくとも一つは2以上である。 $X_1$ で表されるアルキレン基としては、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等が挙げられる。又、 $\text{B}_{11}$ 及び $\text{B}_{12}$ で表されるアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン等が挙げられる。 $X_1$ 、 $\text{B}_{11}$ 又は $\text{B}_{12}$ が表すアルキレン基の置換基としては、ヒドロキシル基、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）等が挙げられる。 $n_5$ は1～6の整数を表し、好ましくは1～4である。特に好ましくは1～2である。

【 0 0 5 5 】

以下に前記一般式〔A-I I〕で示される化合物の好ましい具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

【化 1 1】

**A - II - 1**



**A — II — 2**



**A - II - 3**



**A — II — 4**



**A - II - 5**



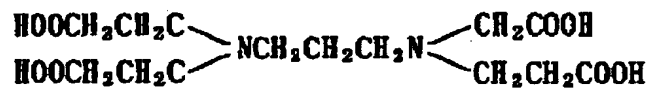
**A — II — 6**



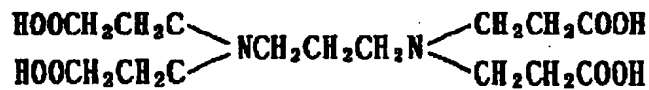
**A - II - 7**



**A — II — 8**



**A - II - 9**



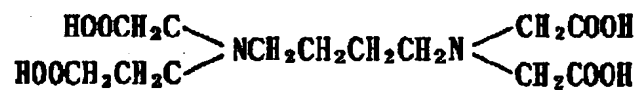
【 0 0 5 7 】

【化 1 2】

A - II - 10



A - II - 11



A - II - 12



A - II - 13



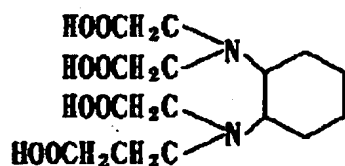
A - II - 14



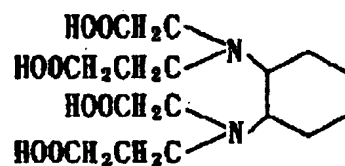
A - II - 15



A - II - 16



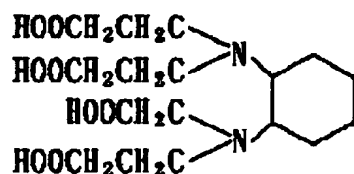
A - II - 17



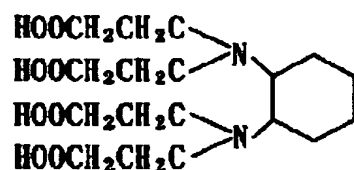
【0 0 5 8】

【化 13】

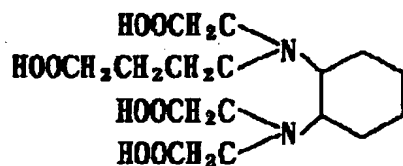
A - II - 18



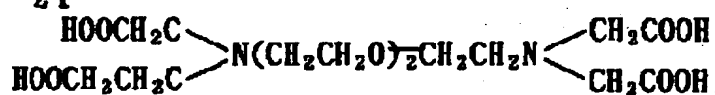
A - II - 19



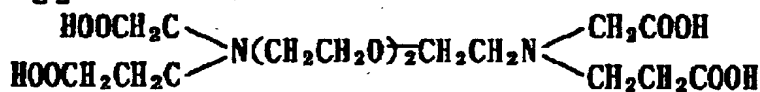
A - II - 20



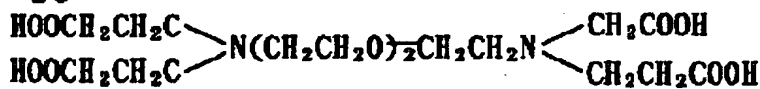
A - II - 21



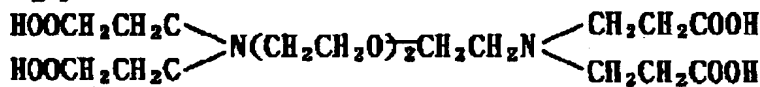
A - II - 22



A - II - 23



A - II - 24



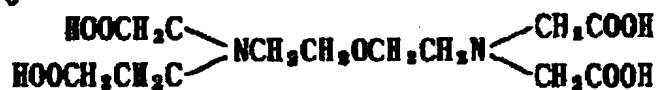
A - II - 25



【0059】

【化 14】

A - II - 26



A - II - 27



A - II - 28



A - II - 29



A - II - 30



A - II - 31



A - II - 32



A - II - 33



A - II - 34



【0060】

上記の [A-II-16], [A-II-17], [A-II-18], [A-II-19], [A-II-20] は、シス体の両方を含むものとする。

【0061】



前記一般式〔A-I I〕で示される化合物は一般に知られる方法で合成することができる。

## 【0062】

具体例のなかで特に好ましい化合物は〔A-I I-1〕, 〔A-I I-2〕, 〔A-I I-6〕である。

## 【0063】

前記一般式〔A-I〕, 〔A-I I〕で示される化合物の添加量は、少なくとも4倍希釈液とされ、発色現像補充液とされた場合、1リットル当たり0.001~0.1モルの範囲となることが好ましく、より好ましくは0.005~0.05モルの範囲となることである。

## 【0064】

次に、前記一般式〔A-I I I〕で示される化合物について説明する。

## 【0065】

一般式〔A-I I I〕において、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ヒドロキシル基、 $-\text{COOM}_3$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_4)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOM}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 又は低級アルキル基（メチル基、エチル基、イソプロピル基、 $n$ -プロピル基等）を表す。ただし、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 及び $A_4$ の少なくとも一つは $-\text{COOM}_3$ 、 $-\text{PO}_3(\text{M}_4)_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{COOM}_5$ である。 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 、 $M_4$ 及び $M_5$ は、それぞれ水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子、リチウム原子、アンモニウム基、アルカリ金属原子又は有機アンモニウム基を表し、より好ましくは、水素原子、ナトリウム原子、カリウム原子である。 $n_7$ は0~2の整数を表す。

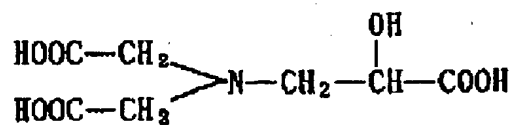
## 【0066】

以下に、一般式〔A-I I I〕で示される化合物の好ましい具体例を挙げる。

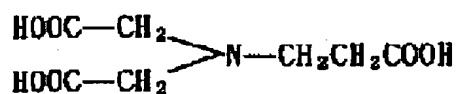
## 【0067】

【化 15】

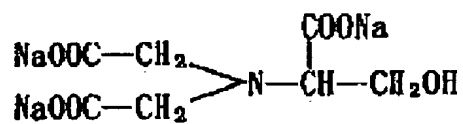
A-I I I-1



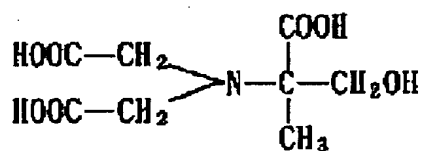
A-I I I-2



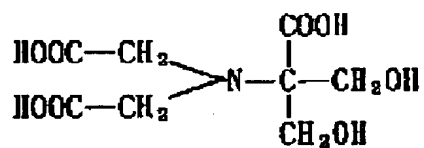
A-I I I-3



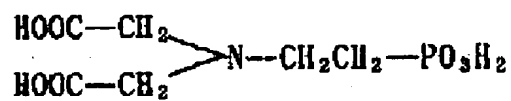
A-I I I-4



A-I I I-5



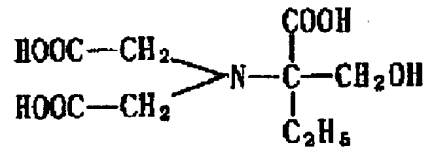
A-I I I-6



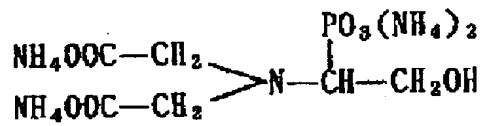
【0068】

【化 16】

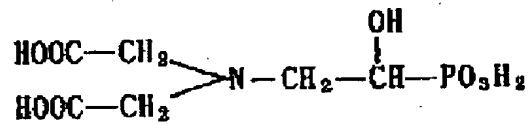
A-I I I-7



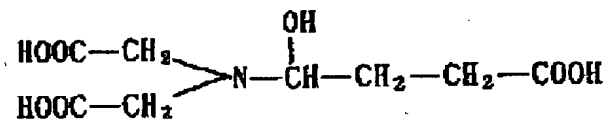
A-I I I-8



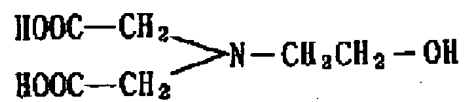
A-I I I-9



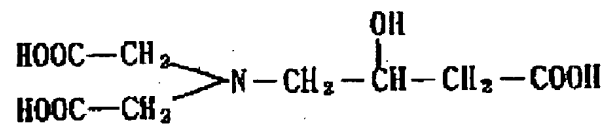
A-I I I-10



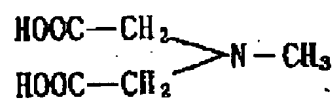
A-I I I-11



A-I I I-12



A-I I I-13



【0069】

上記一般式〔A-I I I〕で示される化合物は特開昭63-267750号、同63-267751号、特開平2-115172号、同2-295954号明細書等に記載の一般的な合成法で合成できる。

## 【0070】

上記一般式〔A-I I I〕で示される化合物の添加量は、少なくとも4倍希釈液とされ、発色現像補充液とされた場合、1リットル当たり0.001~0.1モルの範囲となることが好ましく、より好ましくは0.005~0.05モルの範囲となることである。

## 【0071】

一般式〔A-I V〕で示される化合物は、具体的にはジエチレントリアミン五酢酸およびトリエチレンテトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸およびトリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸等があり、またその塩（カリウム、ナトリウム、リチウムの如きアルカリ金属塩）も挙げられ、これらは市販品として入手することもできる。

## 【0072】

上記一般式〔A-I V〕で示される化合物の中でも、とりわけジエチレントリアミン五酢酸及びその塩が本発明の目的を達成する上で好ましく用いられる。

## 【0073】

本発明の処理剤組成物は、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もある。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、対象感光材料によっては発色現像過程では写真的性能に好ましくない影響をあたえることもあるためである。本発明では、ヒドロキシルアミン誘導体又はその塩を加えるのが好ましい。好ましいヒドロキシルアミン誘導体は、炭素数2~4個のアルキル基を1~8個有するアルキルヒドロキシルアミンやカルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基、ヒドロキシル基で置換された炭素数2~4個のアルキル基を1~2個含むアルキルヒドロキシルアミンであり、これらを含むことにより、さらに保存安定性を高めることが可能でそれによって容器の空気透過速度の許容範囲を広げることができ、したがって容器の厚みを薄くしたり、比表面を大きくしたりする許容幅が増大する。また、前記のヒドロ

キシルアミン誘導体以外に、さらに、特開平 1-97953 号、同 1-186939 号、同 1-186940 号、同 1-187557 号公報などに記載されているヒドロキシルアミン誘導体を添加してもよい。

## 【0074】

本発明の発色現像濃縮組成物は、上記の亜硫酸イオンやヒドロキシルアミン誘導体以外の無機保恒剤や、有機保恒剤を含有してもよい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第一級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、前記以外のヒドロキシルアミン誘導体、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級アンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭 63-4235 号、同 63-30845 号、同 63-21647 号、同 63-44655 号、同 63-53551 号、同 63-43140 号、同 63-56654 号、同 63-58346 号、同 63-43138 号、同 63-146041 号、同 63-44657 号、同 63-44656 号、米国特許第 3,615,503 号、同 2,494,903 号、特開昭 52-143020 号、特公昭 48-30496 号などの各公報又は明細書に開示されている。

## 【0075】

本発明の発色現像濃縮組成物の pH は、発色現像主薬を高濃度に含有させるために pH は高く設定してあり、通常 11.0~13.5 の範囲にあり、好ましくは 12.0~13.5 の範囲にあり、より好ましくは 12.5~13.5 の範囲である。それから調製されるカラー現像液や現像補充液は pH 9.5 以上、より好ましくは 10.0~12.5 で用いられる。pH を安定に保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-

ープロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、 $\text{pH}$  9.0 以上の高  $\text{pH}$  領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を本発明の比重の範囲に適合するように用いることが好ましい。

## 【0076】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、 $\alpha$ -ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。特に好ましい緩衝剤は、溶解度が高いので析出することなく比重を効果的に増大させることが可能という利点から炭酸カリウムがとくに好ましい。該緩衝剤の量は、希釈調製したカラー現像補充液中の濃度が、0.01~2 モル／リットル以上、特に0.1 モル／リットル~0.5 モル／リットルとなるように組成物中に添加される。

## 【0077】

一般的に発色現像濃縮組成物にはスチルベン系等の蛍光増白剤を使用することが知られている。しかし、本発明の好ましい実施態様としては、これら蛍光増白剤を実質的に添加しないことが望ましい。蛍光増白剤の添加は反射用ハロゲン化銀写真感光材料の未露光部の濃度を低濃度に維持することにおいては有効な化合物であるが、濃縮組成物中での安定性と言う観点からは好ましくはなく、特に発色現像主薬と共存させて高温で長期に保存することで酸化還元電位の変動への影響が出ることが確認された。

## 【0078】

上記の他に pH の調整の観点からアルカリ金属の水酸化物等を含育しても構わない。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の発色現像濃縮組成物は、支持体及び像様分布した現像可能なハロゲン化銀乳剤粒子を含有する 1 層以上のハロゲン化銀乳剤層を含んでなる像様露光された感材に、発色現像を提供するという実用性を有する。種々のタイプの乳剤を含有する多種多様の写真要素（カラーネガ及びカラーリバーサル両方のフィルム並びにペーパー、並びにカラー映画フィルム及びプリント）を本発明を用いて処理することができる。これらの乳剤タイプは当該技術分野で周知である（リサーチディスクロージャーを参照されたい）。

## 【 0 0 8 0 】

像様露光された感材の発色現像を、所望の現像画像を生成する、好適な時間及び温度条件下、好適な処理装置内で、本発明に従って調製された発色現像処理液と接触させて行う。その後、当該技術分野で公知の特定の所望の順序で、1 つ以上の、現像停止工程、漂白工程、定着、漂白／定着工程、洗浄（もしくは、リンス）工程、安定化工程及び乾燥工程（これらに限定されない）を含む通常の操作を用いて、追加の処理を行うことができる。カラーネガフィルムの通常のプロセス C-4 1 処理、カラーペーパーを処理するプロセス RA-4、及びカラーリバーサルフィルムを処理するプロセス E-6 を含む種々の処理プロトコルの、有用な処理工程、それらの有用な条件及び材料は周知である。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の各処理工程の処理時間及び温度は、一般的に、当該技術分野で用いられている時間及び温度である。例えば、発色現像は、一般的に、20～60℃の温度で行われる。発色現像の好ましい時間は 15～250 秒である。本発明の発色現像濃縮組成物を、少なくとも 4 倍、最大 12 倍まで適当に希釈して実施濃度溶液もしくは補充液に調合することができる。希釈割合は 4 倍～10 倍がより好ましく、希釈液としては通常水を用いる。処理時もしくは処理前に希釈することができる。

## 【 0 0 8 2 】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げるが、本発明の実施形態はこれらに限定されない

【0083】

実施例 1

発色現像濃縮組成物

|               |         |
|---------------|---------|
| 発色現像主薬 (CD-3) | 表 1 記載量 |
| 亜硫酸カリウム       | 2 g     |
| ジエチルヒドロキシルアミン | 25 g    |
| スチルベン系蛍光増白剤   | 6 g     |
| EDTA・4H       | 0.04 モル |
| ジエチレングリコール    | 100 g   |
| 炭酸カリウム／ナトリウム  | 0.80 モル |
| 硫酸カリウム／ナトリウム  | 表 1 記載量 |

上記組成において、ナトリウム／カリウムの比率及び硫酸／炭酸の比率を表 1 記載量になるように調整した。

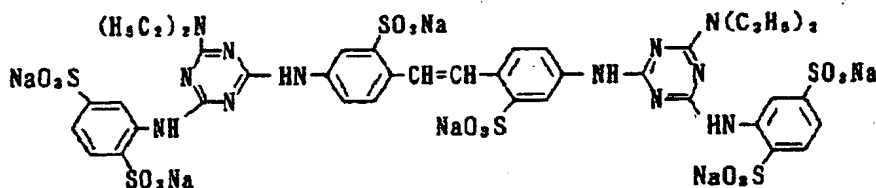
【0084】

KOH 及び NaOH で pH を 12.5 に調整して、1000 ml になるように水を添加した。

スチルベン系蛍光増白剤は以下のものを使用した。

【0085】

【化 17】



【0086】

この発色現像濃縮組成物を密封容器に入れ、50℃のサーモに4ヶ月保存した



。保存前後での上記発色現像濃縮組成物を 8 倍に希釈して下記添加物を添加して発色現像使用液を作成した。

## 【0087】

「添加剤」

|         |         |
|---------|---------|
| 塩化カリウム  | 5.0 g/L |
| 炭酸カリウム  | 4.0 g/L |
| 重炭酸カリウム | 8.0 g/L |
| pH      | 10.15   |

pH は 50% 硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

## 【0088】

作成した使用液の酸化還元電位を東亜電波工業社製 HM-30S で測定し、保存前後の酸化還元電位の差を求めた。酸化還元電位の変化が少ないことが保存安定性に優れたキットであることを示している。

## 【0089】

酸化還元電位の変化率 ( $\Delta E\%$ ) = (保存後電位 / 保存前電位 - 1)  $\times$  100

さらに下記条件で現像を行った。現像にはウエッジ露光した感光材料 (コニカ カラー Q A ペーパー) を使用し、ガンマバランスを以下の様に測定した。ガンマバランスの変化が少ない方が保存による処理レベルの変動がなく優れた安定性を有することを示す。

## 【0090】

各色濃度のガンマ = 濃度値 1.8 に相当する露光量 - 濃度値 0.8 に相当する露光量

ガンマバランス = Red 濃度のガンマ / Green 濃度のガンマ

保存前後のガンマバランス変化率 (%) = (保存前のガンマバランス / 保存前のガンマバランス - 1)  $\times$  100

## 【0091】

処理条件

| 工 程  | 処理時間 | 処理温度  |
|------|------|-------|
| 発色現像 | 45 秒 | 37.5℃ |

|      |             |           |
|------|-------------|-----------|
| 漂白定着 | 4 5 秒       | 3 7 . 0 ℃ |
| 安 定  | 3 0 秒 × 3 槽 | 3 7 . 0 ℃ |
| 乾 燥  | 6 0 秒       | 6 5 ℃     |

## 【 0 0 9 2 】

漂白定着液はコニカ社製コニカカラーQ A ペーパー用漂白定着補充剤K - 2 0 P 2 R - 0 3 を通常の溶解方法で作成したものを使用した。

## 【 0 0 9 3 】

安定液はコニカ社製コニカカラーQ A ペーパー用スーパースタビライザー補充剤K - P 3 R - 0 1 を通常の溶解方法で作成したものを使用した。

結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 9 4 】

【表 1】

| No. | Na:K<br>モル比 | CD-3<br>添加量 | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>添加量 | SO <sub>4</sub> /CO <sub>3</sub><br>モル比 | 効 果        |               | 備考  |
|-----|-------------|-------------|---------------------------------------|---|------------|---------------|-----|
|     |             |             |                                       |   | Δ E 変化率(%) | ガンマバランス変化率(%) |     |
| 1   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0                                     | 0 . 1 7                                 | 11.1       | 15.4          | 比較例 |
| 2   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.03 モル                               | 0 . 2 0                                 | 10.9       | 14.9          | 比較例 |
| 3   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.06 モル                               | 0 . 2 3                                 | 10.8       | 14.7          | 比較例 |
| 4   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.08 モル                               | 0 . 2 5                                 | 8.8        | 8.9           | 本発明 |
| 5   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 8.5        | 9.1           | 本発明 |
| 6   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.33 モル                               | 0 . 8 0                                 | 9.0        | 8.4           | 本発明 |
| 7   | 4 : 1       | 0.092 モル    | 0.83 モル                               | 1 . 0 0                                 | 9.2        | 9.8           | 本発明 |
| 8   | 1 : 1       | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 12.4       | 16.1          | 比較例 |
| 9   | 2 : 1       | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 13.1       | 16.0          | 比較例 |
| 10  | 3 : 1       | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 9.6        | 9.7           | 本発明 |
| 11  | 5 : 1       | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 8.4        | 9.0           | 本発明 |
| 12  | 10 : 1      | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 8.1        | 8.9           | 本発明 |
| 13  | 100 : 0     | 0.092 モル    | 0.13 モル                               | 0 . 3 0                                 | 7.3        | 7.4           | 本発明 |
| 14  | 4 : 1       | 0.138 モル    | 0                                     | 0 . 2 6                                 | 8.5        | 8.9           | 本発明 |

## 【 0 0 9 5 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の組み合わせにすることで高温保存での酸化還元電位の変動が小さく、現像性におけるガンマバランスの変化が少ない保存安定性に優れた発色現像濃縮組成物を提供できる。一般的にガンマバランスの変化は 1 0 % を超えるとプリント品質上の変化が生じてしまうため実用上は問題が生じてしまう。

## 【0096】

また、Na : K のモル比は 3 : 1 以上が必須であり、4 : 1 以上がさらに好ましく、Na 塩 100 % が最も好ましい範囲であることが判る。

$\text{SO}_4 : \text{CO}_3$  のモル比は、0.25 以上が必須で 0.30 以上 1.0 以下がより好ましい範囲であることが判る。

## 【0097】

## 実施例 2

実施例 1 の実験 No. 5 において、発色現像濃縮組成物に添加する EDTA・4H を表 2 に記載の化合物に等モルで変更した以外は同様の実験を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0098】

【表 2】

| No.  | 添加剤      | 効果                |               | 備考  |
|------|----------|-------------------|---------------|-----|
|      |          | $\Delta E$ 変化率(%) | ガンマバランス変化率(%) |     |
| 2-1  | なし       | 8.9               | 9.4           | 本発明 |
| 2-2  | HEDP     | 9.0               | 9.2           | 本発明 |
| 2-3  | ヘキサメタリン酸 | 8.8               | 9.4           | 本発明 |
| 2-4  | クエン酸     | 9.3               | 9.7           | 本発明 |
| 2-5  | A-I-1    | 6.2               | 6.9           | 本発明 |
| 2-6  | A-I-3    | 6.5               | 7.2           | 本発明 |
| 2-7  | A-I-14   | 6.8               | 7.5           | 本発明 |
| 2-8  | A-II-1   | 7.1               | 7.8           | 本発明 |
| 2-9  | A-II-2   | 7.3               | 7.7           | 本発明 |
| 2-10 | A-III-1  | 7.4               | 7.5           | 本発明 |
| 2-11 | A-III-2  | 7.8               | 7.3           | 本発明 |
| 2-12 | A-III-13 | 7.9               | 7.9           | 本発明 |
| 2-13 | DTPA     | 6.0               | 6.2           | 本発明 |
| 2-14 | TTHA     | 6.3               | 6.5           | 本発明 |

## 【0099】

HEDP = ヒドロキシエチリデンジホスホン酸

DTPA = ジエチレントリアミン 5 酢酸

TTHA = トリエチレンテトラミン 6 酢酸

## 【0100】

表 2 の結果から明らかなように、本発明の効果をより良くするためには一般式 A-I ~ A-IV で表される化合物を添加することが望ましい。

【0101】

### 実施例 3

実施例 1 の実験 No. 5 において、発色現像濃縮組成物に添加するスチルベン系蛍光増白剤を表 3 に記載の化合物に等モルで変更した以外は同様の実験を行った。

結果を表 3 に示す。

【0102】

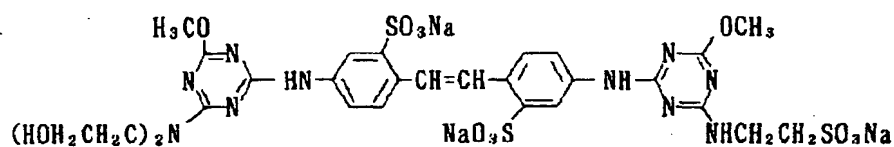
【表 3】

| No. | 添加剤   | 効果                |               | 備考  |
|-----|-------|-------------------|---------------|-----|
|     |       | $\Delta E$ 変化率(%) | ガンマバランス変化率(%) |     |
| 3-1 | 化合物 A | 8.9               | 9.6           | 本発明 |
| 3-2 | 化合物 B | 9.4               | 9.7           | 本発明 |
| 3-3 | 化合物 C | 8.8               | 9.5           | 本発明 |
| 3-4 | 化合物 D | 8.3               | 9.1           | 本発明 |
| 3-5 | 化合物 E | 9.2               | 9.9           | 本発明 |
| 3-6 | なし    | 6.1               | 7.0           | 本発明 |

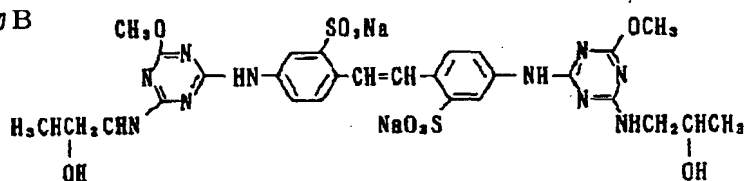
【0103】

【化 1 8】

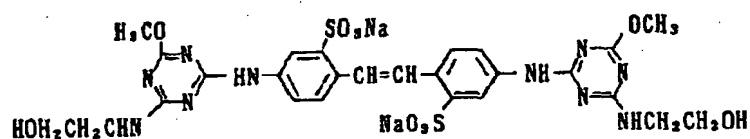
化合物 A



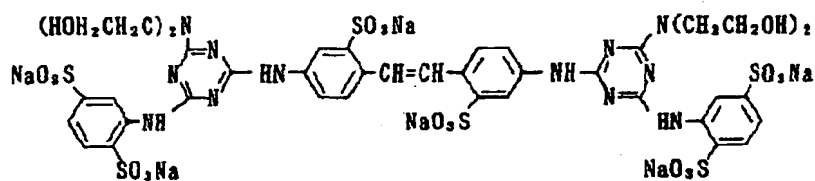
化合物 B



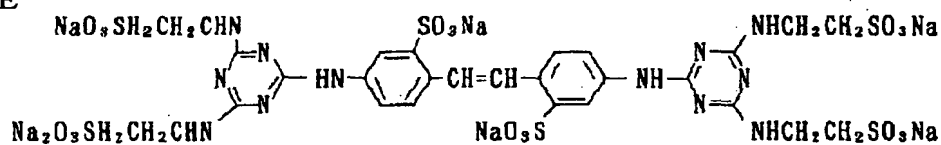
化合物 C



化合物 D



化合物 E



【0 1 0 4】

表 3 の結果から明らかなように、本発明の効果をより良くするためには蛍光増白剤を含有しないことが望ましい。

【0 1 0 5】

実施例 4

実施例 2 の実験 No. 13 において、発色現像濃縮組成物に添加するスチルベン系蛍光増白剤を除いて同様な実験を行ったところ、 $\Delta E$  変化率で 5.8%、ガンマバランスで 6.0% と良好な結果を得た。

## 【0106】

## 実施例 5

図 1 記載の自動現像機を用い、以下の処理条件でランニング処理を行った。ランニング量としては、コニカカラー QA ペーパーを 1 日当たり L 判 (89 mm × 127 mm) を 2000 枚処理して行い、発色現像液の補充量が処理タンクの 3 倍補充されるまで行った。

## 【0107】

図 1 は、自現機 A と写真焼付機 B とを一体的に構成したプリンタープロセッサーの概略図である。

## 【0108】

図 1 において写真焼付装置 B の左下部には、未露光の感光材料である印画紙をロール状に収納したマガジン M がセットされる。マガジンから引き出された印画紙は、送りローラ R 及びカッター部 C を介して所定のサイズに切断され、シート状印画紙となる。このシート状印画紙は、ベルト搬送手段 B によって搬送され、露光部 E において原画 O の画像を露光される。露光されたシート状印画紙はさらに複数対の送りローラ R により搬送され、自現機 A 内に導入される。自現機 A では、シート状印画紙は、処理槽である夫々発色現像槽 1A、漂白定着槽 1B、安定槽 1C、1D、1E 内 (実質的に 3 槽構成の) をローラ搬送手段 (参照記号ナシ) により順次搬送され、それぞれ、発色現像処理、漂白定着処理、安定化処理がなされる。前記各処理がなされたシート状印画紙は、乾燥部 35 において乾燥されて機外に排出される。

## 【0109】

なお、図中の一点鎖線は、感光材料の搬送経路を示す。また、実施例においては、感光材料はカットされた状態で自現機 A 内に導かれるものであるが、帯状で自現機内に導かれるものであってもよい。

## 【0110】

【表 4】

処理工程・条件

| 工程   | 処理時間(秒) | 処理温度(℃) | 補充量(ml/m <sup>2</sup> ) | タンク容量 (L) |
|------|---------|---------|-------------------------|-----------|
| 発色現像 | 4 5     | 3 7 . 5 | 6 5                     | 1 6 . 1   |
| 漂白定着 | 4 5     | 3 7 . 0 | 5 4                     | 1 5 . 7   |
| 安定-1 | 3 0     | 3 7 . 0 | 3→2→1 のカスケード<br>ドロー方式   | 1 4 . 3   |
| 安定-2 | 3 0     | 3 7 . 0 |                         | 1 4 . 5   |
| 安定-3 | 3 0     | 3 7 . 0 | 2 4 8                   | 1 5 . 1   |
| 乾燥   | 6 0     | 6 5 . 0 |                         |           |

【0 1 1 1】

発色現像補充液

実施例 1 の実験 N o . 5 の液を 5 0 ℃ のサーモに 3 ヶ月保存した物を 4 倍に水で希釈して作成した。

発色現像液の使用液及び漂白定着液、安定液は以下のように調製した。

【0 1 1 2】

発色現像使用液

|                  |           |
|------------------|-----------|
| 発色現像主薬 (C D - 3) | 4 . 0 g   |
| 亜硫酸カリウム          | 0 . 1 g   |
| ジエチルヒドロキシルアミン    | 2 . 5 g   |
| スチルベン系蛍光増白剤      | 0 . 5 g   |
| E D T A ・ 4 H    | 2 . 5 g   |
| ジエチレングリコール       | 2 5 g     |
| 炭酸ナトリウム          | 2 0 g     |
| 塩化カリウム           | 5 . 0 g   |
| p H              | 1 0 . 1 5 |

p H 調整は、5 0 % 硫酸及び K O H を添加して行った。

【0 1 1 3】

漂白定着液

補充液 コニカ社製 K - 2 2 P 2 R - 0 1 . L を通常の方法で溶解した物を使用した。

使用液 上記補充液 1 1. 2 L に水 5. 8 L を添加した物を使用した。

【0 1 1 4】

安定液

補充液＝使用液 コニカ社製 K - P 3 R - 0 1 を通常の方法で溶解したものを  
使用した。

【0 1 1 5】

ランニング処理の前後での使用液の酸化還元電位の変化とガンマバランスの変  
化を測定した結果、それぞれ、5. 6 % と 6. 7 % であり、良好な結果を示した  
。

【0 1 1 6】

【発明の効果】

本発明によれば、高温での保存による酸化還元電位の変化を抑制し、保存前後  
での現像によるガンマバランスの変化を効果的に抑制することが出来るシング  
ルパート構成の発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法を提供することが  
できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 自動現像機と写真焼付機とを一体に構成したプリンタープロセッサー  
の概略構成図。

【符号の説明】

1 処理槽

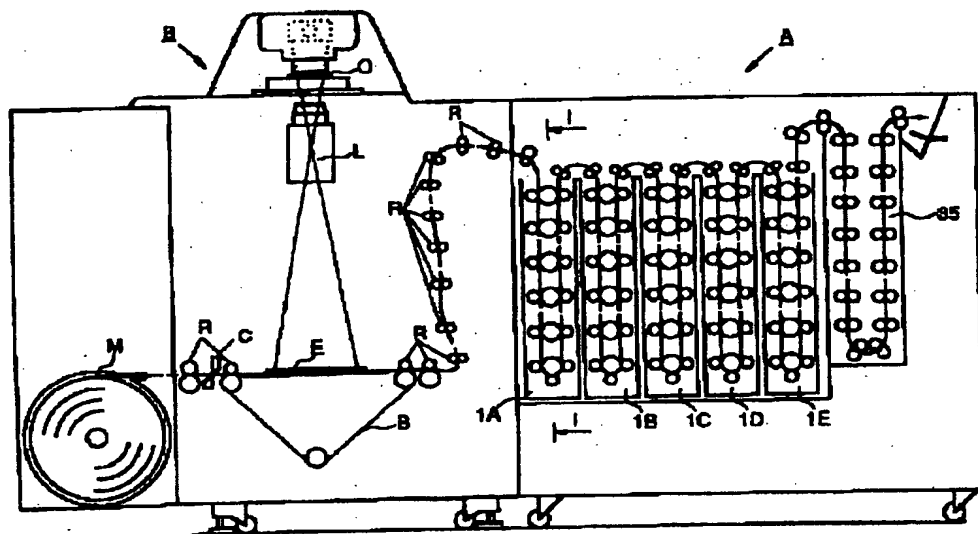
1 A ～ 1 E 処理槽

3 5 乾燥部



【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温での保存による酸化還元電位の変化を抑制し、保存前後での現像によるガンマーバランスの変化を効果的に抑制することが出来る発色現像濃縮組成物及びこれを用いた処理方法を提供する。

【解決手段】 パラフェニレンジアミン系発色現像剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料用発色現像濃縮組成物において、シングルパート構成であり、水溶性有機溶媒を含有し、Naイオン/Kイオンのモル比が3以上であり、硫酸イオン/炭酸イオンのモル比が0.25以上であることを特徴とするシングルパート発色現像濃縮組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月14日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| 氏 名      | コニカ株式会社           |